

⑮ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 54 769 A 1**

⑤① Int. Cl.⁷:
B 01 J 20/28
B 01 J 13/02
C 09 K 5/14
C 08 L 83/04

⑦① Aktenzeichen: 199 54 769.6
⑦② Anmeldetag: 15. 11. 1999
⑦③ Offenlegungstag: 17. 5. 2001

⑦① Anmelder:
Remmers Bauchemie GmbH, 49624 Lönning, DE

⑦④ Vertreter:
Herrmann-Trentepohl und Kollegen, 44787 Bochum

⑦② Erfinder:
Rößner, Frank, Prof. Dr., 26131 Oldenburg, DE;
Elberfeld, Doris, 26169 Friesoythe, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Mikrokapseln enthaltend einen adsorptionsbeladenen Feststoff
⑤⑦ Mikrokapseln mit einer Wandstruktur aus Silikon, wobei die Mikrokapseln einen Festkörper in Form eines Adsorbens einkapseln, das mit einem Adsorbtiv belegt ist. Verfahren zur Herstellung derartiger Mikrokapseln sowie deren Verwendung als Latentwärmespeicher.

DE 199 54 769 A 1

DE 199 54 769 A 1

Als Adsorbens können alle bekannte feste oxidische Adsorbens verwendet werden, insbesondere Siliciumdioxid, Zeolithe, Aluminiumoxide, Schichtsilikate und Tone. Auch sind synthetische mesoporöse Materialien des SiO_2 und/oder des Al_2O_3 ($\text{Al/Si} = 0-1000$) verwendbar.

Beispiele für die Zeolithe umfassen A, Y, Y dealuminiert, ZSM-5, Beta. Beispiele für die Schichtsilikate umfassen Bentonit und Kaolin.

Als Adsorbiv können alle adsorbierbaren Substrate in Betracht kommen, einschließlich Paraffine, Carbonsäuren und Ester.

Für die Verwendung der Mikrokapseln als Latentwärmespeicher, sollten die Adsorbive ihre Phasenübergangstemperatur im Bereich von -20 bis 120°C haben, wobei die Auswahl der Adsorbive im Hinblick auf ihre Phasenübergangstemperatur unter Berücksichtigung des Anwendungszweckes geschehen sollte. So sind Adsorbive mit einer hohen Phasenübergangstemperatur für die Herstellung von Mikrokapseln zu verwenden, die als Latentwärmespeicher bei hohen Temperaturen verwendet werden. Entsprechendes gilt für Mikrokapseln als Latentwärmespeicher in Baustoffen, wobei die Adsorbive unter Berücksichtigung der klimatischen Verhältnisse des Erstellungsortes des Bauwerkes ausgewählt werden können.

Beispiele für geeignete Adsorbive umfassen Hexadecan, Eicosan, Tetradodecanol.

Die Adsorbive können auch in Form von Gemischen der zu adsorbierenden Stoffe verwendet werden.

Der Beladungsgrad an Adsorbiv kann in üblicher und bekannter Weise eingestellt werden. Die übliche Beladungsgrade betragen zwischen 5 und 90%.

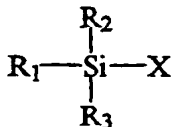
Das beladende feinkörnige oder pulverige Adsorbens, daß heißt das Adsorbat, wird in eine vorbereitete, wasserfreie Lösung aus siliciumorganischen Monomeren eingebracht. Die Monomeren-Lösung kann geringe Anteile geeigneter organischer Lösungsmittel enthalten, obwohl dies nicht bevorzugt ist.

Anschließend wird das Gemisch bei Raumtemperatur solange gerührt oder in anderweitiger geeigneter Form agitiert, bis die Kapselbildung im wesentlichen abgeschlossen ist.

Zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit der Kapselbildung können bekannte Maßnahmen ergriffen werden, wie z. B. Erhöhung der Reaktionstemperatur, Bestrahlung des Reaktionsgemisches oder Zugabe eines Katalysators. Geeignete Katalysatoren sind Lewissäuren, Brönstedsäuren wie z. B. verdünnte bis mittelstarke H_2SO_4 , HCl , H_3PO_3 und organische Säuren, wie Essigsäuren, Oxalsäure. Ein besonders geeigneter Katalysator ist Dibutylzinndidodecanat.

Die hergestellten Mikrokapseln werden aus der verbliebenen Monomeren-Lösung entfernt und getrocknet.

Als kapselbildende Monomeren können alle geeigneten Organosilicium-Verbindungen oder Prepolymere verwendet werden. Bevorzugt werden Monomere mit der nachfolgenden allgemeinen Formel verwendet:



wobei X eine Hydroxylgruppe oder geradkettige oder verzweigte Alkoxygruppe mit C_1 bis C_{30} ist, R_1 , R_2 und R_3 gleiche oder verschiedene, gradkettige oder verzweigte Alkylgruppen somit C_1 bis C_{30} sind und weiterhin jedes der R_1 , R_2 oder R_3 unabhängig voneinander aus der Gruppe von Verbindungen ausgewählt sein kann, die durch X definiert ist, mit Ausnahme einer Hydroxylgruppe.

Beispiele für geeignete Monomere umfassen Tetrame-

thoxysilan, Iso-Propoxytrimethylsilan, n-Propoxytrimethylsilan, Tetrabutoxysilan, Tetraethoxysilan und Octyltritoxysilan.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeigt gegenüber den Verfahren aus dem Stande der Technik, die eine Öl-In-Wasser-Emulsion verwenden, mehrere Vorteile.

Der bisher notwendige Emulgierungsschritt entfällt, was zu einer deutlichen Arbeitsvereinfachung führt.

Bei den bekannten Emulsionsverfahren wurde das Emulsionswasser, das noch Reste an kapselbildenden Monomeren sowie des einzukapselnden Stoffes enthielten, verworfen, was aus ökonomischen und ökologischen Gründen abzulehnen ist. Eine Aufarbeitung des Emulsionswassers führte zu einem erhöhten Arbeits- und Kostenaufwand.

Demgegenüber ist bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die Monomeren-Lösung nach Entfernung der gebildeten Kapseln sowie ggfs. verbliebener Reste des einzukapselnden festen Adsorbens, was durch einfaches Filtrieren geschehen kann, problemlos wieder verwendbar. Weitergehende Aufarbeitungsschritte entfallen.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann in der Regel auf zusätzliche Katalysatoren zur Beschleunigung oder Initiation der Polymerisationsreaktion verzichtet werden, da die äußeren Oberflächen der Adsorbenspartikel einen katalytischen Effekt auf die Polymerisationsreaktion ausüben.

Hinsichtlich der Verwendung der erfindungsgemäßen Mikrokapseln als Latentwärmespeicher treten noch weitere Vorteile hinzu.

Aufgrund des festen Kernes sind die erfindungsgemäßen Mikrokapseln deutlich widerstandsfähiger gegenüber mechanischen Belastungen, insbesondere Druck, als dies Mikrokapseln mit flüssigem Inhalt sind.

Der Wirkungsgrad hinsichtlich der Wärmespeicherkapazität von Mikrokapseln mit einem adsorbiv beladenem Festkörperkern ist höher als der vergleichbarer Mikrokapseln mit flüssigem Kern. Die Wärmekapazität von Mikrokapseln nach dem Stande der Technik mit flüssigem oder verflüssigbarem Kern wird durch die Phasenübergangsenthalpie des Fest-Flüssig-Phasenüberganges des verwendeten Kernmaterials bestimmt. Bei den erfindungsgemäßen Mikrokapseln ist dies auch der Fall, jedoch treten noch weiterhin die Adsorptions- bzw. Desorptionsenthalpien hinzu, wodurch die Gesamtwärmekapazität deutlich verbessert wird. Bei geeigneter Auswahl des Adsorbivs und des Adsorbens kann dadurch der Temperaturbereich der Wärmepufferwirkung der Mikrokapseln über einen breiteren Bereich eingestellt werden, da der Fest-Flüssig-Phasenübergang sowie die Adsorption-Desorption des Adsorbivs an dem Adsorbens nicht zwangsweise bei gleichen Umgebungstemperaturen auftreten.

Ein weiterer Parameter mit dem die Wärmekapazität in der Mikrokapsel eingestellt werden kann, ist der Beladungsgrad des Adsorbens, wobei mit steigender Beladungsgrad die Wärmekapazität ansteigt.

Die erfindungsgemäßen Mikrokapseln können als Latentwärmespeicher bei wesentlich höheren Temperaturen eingesetzt werden, als dies bei Kapseln nach dem Stande der Technik möglich war. Begründet ist dies in dem hohen anorganischen Anteil sowohl des Kapselkernes als auch des Kapselwandmaterials, was zu einer erhöhten Hitzeresistenz führt. Die bekannten Latentwärmespeicherkapseln mit einem rein organischen Kern sowie einem rein organischen Kapselmaterial unterliegen einer thermisch bedingten Zersetzung bei deutlich geringeren Temperaturen, als dies bei den erfindungsgemäßen Kapseln der Fall ist.

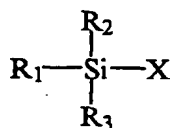
Aus der Verwendung der Mikrokapseln mit Latentwärmespeicherfähigkeit in Brandschutzbekleidung ergibt sich der Vorteil, daß der Temperaturanstieg auf der Innenseite der

Beispiel 12

1,0 g Hexadecan wurden in 1,5 g Wessolith® der DE-GUSSA, Deutschland adsorbiert. Wessolith® ist ein dealuminierter Y-Zeolith. Der beladene Zeolith wurde in 20 ml Tetramethoxysilan verkapselt. Die Enthalpie betrug 50 J/g.

Patentansprüche

1. Mikrokapseln mit einer Wandstruktur aus Silikon, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Mikrokapseln einen Festkörper in Form eines Adsorbens einkapseln, wobei das Adsorbens mit einem Adsorbtiv belegt ist.
2. Mikrokapseln nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Adsorbens jeweils eine oder mehrere SiO₂-Modifikation, Zeolithe, Schichtsilikate oder ein synthetisches mesoporöses Material aus SiO₂Al₂O₃ ist oder Gemische daraus.
3. Mikrokapseln nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Adsorbtiv jeweils ein oder mehrere paraffinische Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Carbonsäuren oder Ester ist oder Gemische hieraus.
4. Mikrokapseln nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Adsorbens eine Beladung des Adsorbtivs von 5 bis 90% aufweist.
5. Mikrokapseln nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Wandstruktur eine Silikonpolymer ist, das aus Monomeren der allgemeinen Formel gebildet ist:



wobei X eine Hydroxylgruppe oder geradkettige oder verzweigte Alkoxygruppe mit C₁ bis C₃₀ ist, R₁, R₂ und R₃ gleiche oder verschiedene, gradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit C₁ bis C₃₀ sind und jedes der R₁, R₂ oder R₃ unabhängig voneinander aus der Gruppe von Verbindungen ausgewählt sein kann, die durch X definiert ist, mit Ausnahme von einer Hydroxylgruppe.

6. Verfahren zur Herstellung von Mikrokapseln nach einem der vorhergehenden Ansprüche, umfassend die Schritte:
Beladen des Adsorbens mit dem Adsorbtiv,
Einbringen des beladenden Adsorbens in eine polymerisierbare Lösung aus Organosiliciumverbindungen, gegebenenfalls Zugabe eines Katalysators,
Rühren oder anderweitiges Agitieren des Gemisches bis die Bildung der Mikrokapseln hinreichend abgeschlossen ist,
Entfernen der Mikrokapseln aus dem Monomeren-Lösung und abschließendes Trocknen der erhaltenen Mikrokapseln.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der optionale Katalysator Dibutylzinndidodecanat ist.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Schritt des Rührens oder Agitierens des Gemisches bei Raumtemperatur durchgeführt wird.
9. Verwendung von Mikrokapseln nach einem der Ansprüche 1 bis 5 als Latenzwärmespeicher.
10. Verwendung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikrokapseln zur Herstellung von Brandschutzbekleidung verwendet werden.

11. Verwendung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikrokapseln in der Bauwerkswärmeisolierung verwendet werden.

12. Verwendung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikrokapseln einem Beton, Putz oder einem Kunststoffbeschichtungsmaterial, einschließlich Bitumen, zugeschlagen werden.

13. Putz zur abschließenden Außen- oder Innenbeschichtung von Wänden oder Decken, dadurch gekennzeichnet, daß er Mikrokapseln nach einem der Ansprüche 1 bis 5 enthält.

14. Putz nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Mikrokapseln 0,1 bis 50 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Trockengewicht des Putzes oder anderer mineralischer oder nicht mineralischer Bindematerialien.